

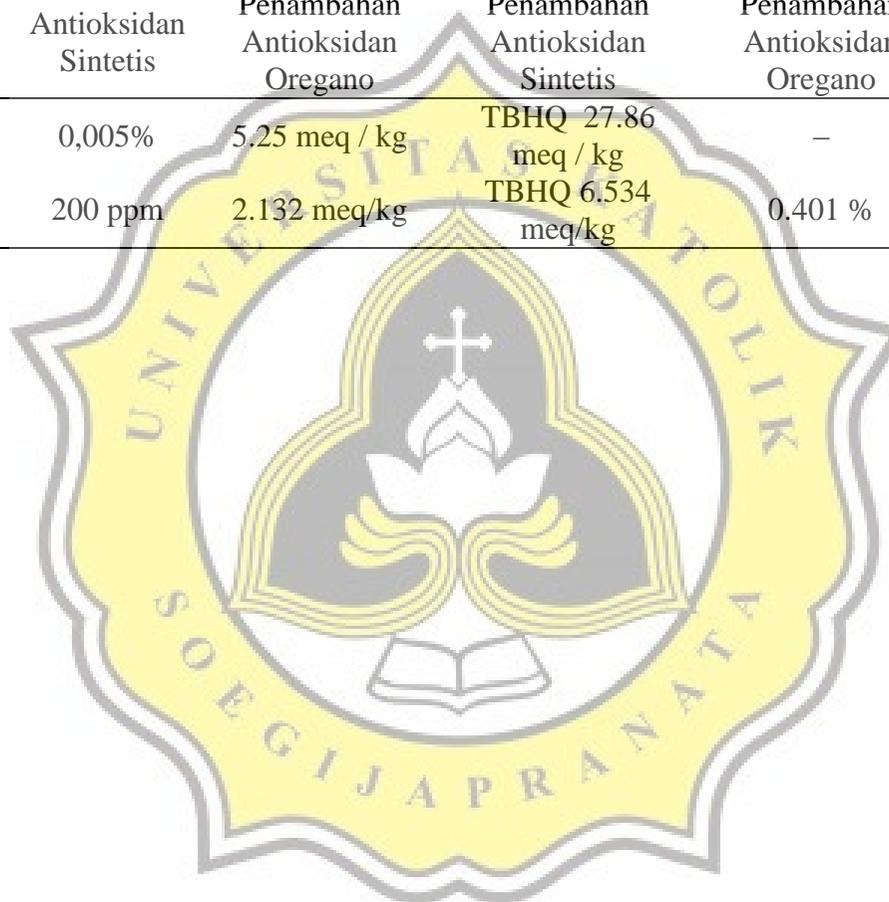
#### 4. PENAMBAHAN ANTIOKSIDAN ALAMI KAYU MANIS DAN OREGANO PADA MINYAK NABATI

Tabel 3. Penambahan Kayu Manis pada Minyak Nabati

Jenis minyak	Konsentrasi		Bilangan Peroksida		Bilangan FFA		Referensi
	Ekstrak Antioksidan dari Kayu Manis	Antioksidan Sintetis	Penambahan Antioksidan Kayu Manis	Penambahan Antioksidan Sintetis	Penambahan Antioksidan Kayu Manis	Penambahan Antioksidan Sintetis	
Minyak Kelapa Sawit	0.25%	0,10%	2.46 ± 0.06 meq/kg	BHA 2.42 ± 0.08 meq / kg	0.536±0.05 %	BHA 0.522±0.02 %	Shahid et al, 2018
Minyak Kelapa Sawit	2,12%	–	1.8113 meq/kg	–	–	–	Tomagola et al, 2016
Minyak Hazelnut	0.50%	0.02%	40 ± 2.1 meq/kg	BHA 26 ± 2.4 meq/kg	–	–	Ozcan dan Arslan, 2011
Minyak Poppy	0.25%	0.02%	472 ± 22.1 meq/kg	BHA 240 ± 23.8 meq / kg	–	–	Ozcan dan Arslan, 2011

Tabel 4. Penambahan Oregano pada Minyak Nabati

Jenis Minyak	Konsentrasi		Bilangan Peroksida (meq O <sub>2</sub> /kg)		Bilangan FFA		Referensi
	Ekstrak Antioksidan Oregano	Antioksidan Sintetis	Penambahan Antioksidan Oregano	Penambahan Antioksidan Sintetis	Penambahan Antioksidan Oregano	Penambahan Antioksidan Sintetis	
Minyak Kedelai	0,3%	0,005%	5,25 meq / kg	TBHQ 27.86 meq / kg	–	–	Jorge <i>et al</i> , 2014
Palm olein	2500 ppm	200 ppm	2.132 meq/kg	TBHQ 6.534 meq/kg	0.401 %	TBHQ: 0.393%	Anmar, 2016



Antioksidan alami sudah banyak digunakan pada produk makanan sebagai pengawet alami serta sebagai pengganti antioksidan buatan. Bab ini akan membahas mengenai penambahan antioksidan alami yaitu kayu manis dan oregano dalam minyak nabati. Tabel 3 dan 4 berisi jenis antioksidan alami kayu manis dan oregano, jenis minyak nabati yang digunakan, nilai peroksida dan nilai kadar asam lemak bebas / *free fatty acid* serta antioksidan buatan sebagai pembanding antioksidan alami bila dicantumkan dalam jurnal yang diteliti. Beberapa perlakuan yang dilakukan dalam jurnal juga dijelaskan karena merupakan faktor dalam kerusakan lemak serta mempengaruhi hasil dari peroksida dan kadar asam lemak bebas.

#### **4.1. Kadar Asam Lemak Bebas (*free fatty acid*)**

##### **4.1.1. Pengaruh Kayu Manis sebagai Antioksidan Alami pada Kadar Asam Lemak Bebas**

Berdasarkan jurnal dari Shahid *et al*, (2018) dilakukan penelitian pengaruh antioksidan alami kayu manis terhadap minyak kelapa sawit. Konsentrasi kayu manis yang digunakan adalah 0.05%, 0.1%, 0.15%, 0.2%, dan 0.25% dan dilakukan penyimpanan selama 28 hari. Hasil FFA paling baik adalah  $0.536 \pm 0.05$  % dengan menggunakan konsentrasi kayu manis sebesar 2.5%. Pengujian menggunakan antioksidan sintetis *butylated hydroxyanisole* (BHA) juga ditambahkan untuk dijadikan pembanding dengan antioksidan alami. Hasil FFA pada BHA yaitu  $0.522 \pm 0.02$ % dengan menggunakan konsentrasi sebesar 0.10%. Menurut SNI 7709 : 2012 dikatakan bahwa minyak goreng sawit memiliki maksimal FFA sebesar 0,3% yang berarti hasil dari penambahan antioksidan alami dan antioksidan sintetis melebihi standar FFA dari SNI. Konsentrasi antioksidan sintetis memiliki jumlah yang kecil dibanding antioksidan alami dikarenakan penggunaannya yang dibatasi. Menurut SNI, (2013) maksimum level penambahan BHA sebesar 200 mg/kg dan jika melebihi batas maksimum akan memberikan efek toksik yang berbahaya bagi kesehatan. Antioksidan alami kayu manis dengan antioksidan sintetis BHA memiliki hasil FFA yang tidak terlalu jauh meskipun hasil FFA pada BHA lebih unggul namun bisa dikatakan penggunaan antioksidan alami bisa mencegah kerusakan pada minyak kelapa sawit. Selama penyimpanan, jarak kenaikan nilai FFA pada kayu

manis tidak terlalu jauh. Sebagai contoh untuk konsentrasi kayu manis 0.25% dari hari ke 0 sampai 28 hari memiliki hasil  $0.493 \pm 0.03\%$ ,  $0.503 \pm 0.05\%$ ,  $0.523 \pm 0.03\%$ ,  $0.543 \pm 0.03\%$ ,  $0.616 \pm 0.04\%$ . Hal ini bisa disebabkan oleh kandungan asam lemak pada minyak kelapa sawit yaitu 50% merupakan asam lemak jenuh dengan jenis asam palmitat. Asam lemak jenuh memiliki sifat lebih stabil dibandingkan dengan asam lemak tidak jenuh jamak dan tunggal (Wattanapenpaiboon dan Wahlqvist, 2003 ; Hrcirik dan Zeelenberg , 2013)

Selain itu terdapat penelitian perbandingan penambahan kayu manis dan timi / *thyme* pada minyak palm olein yang dilakukan oleh Ambindei *et al*, (2020). Konsentrasi pada kayu manis dan timi sebesar 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm serta antioksidan sintesis *tert-butyl hydroquinone* (TBHQ) sebagai pembanding memiliki konsentrasi sebesar 200 ppm. Setelah sampel minyak dicampur dengan antioksidan alami kemudian disimpan pada suhu  $60^{\circ}\text{C}$  selama 20 hari. Jika dilihat dari grafik serta penjelasan dari jurnal, konsentrasi 300 ppm pada kayu manis memiliki hasil FFA lebih baik dibanding dengan konsentrasi yang lain. Berdasarkan hasil yang telah dijabarkan, dapat disimpulkan bahwa nilai FFA dipengaruhi oleh konsentrasi karena semakin tinggi konsentrasi yang digunakan maka semakin rendah nilai FFA yang didapat.

#### **4.1.2. Pengaruh Oregano sebagai Antioksidan Alami pada Kadar Asam Lemak Bebas**

Pada penelitian Anmar (2016) dilakukan penambahan oregano pada minyak palm olein serta dilakukan penggorengan bakso secara *deep frying* menggunakan suhu  $180^{\circ}\text{C}$  selama 180 menit. Pengambilan sampel minyak penggorengan dilakukan setiap 30 menit kemudian minyak didinginkan di suhu ruang dan dibekukan pada suhu  $-18^{\circ}\text{C}$  untuk pengujian selanjutnya. Proses penggorengan dapat menyebabkan minyak mengalami oksidasi, hidrolisis dan polimerisasi (Bordin *et al.*, 2013). Penelitian ini menggunakan beberapa antioksidan seperti rosemary dan oregano yang masing-masing konsentrasi sebesar 2500 ppm serta TBHQ dengan konsentrasi 200 ppm. Selama 180 menit dilakukan penggorengan didapat hasil FFA pada oregano sebesar 0.401% sedangkan hasil FFA dari rosemary dan TBHQ adalah 0.389%, 0.393%. Rosemary memiliki hasil FFA lebih baik

dan mampu mengalahkan hasil dari TBHQ dikarenakan konsentrasi TBHQ lebih kecil dibanding dengan oregano. Namun demikian, baik dari rosemary, oregano dan TBHQ memiliki hasil yang tidak jauh berbeda. Perlakuan penggorengan mampu menaikkan kadar asam lemak bebas secara drastis, namun pada minyak dengan penambahan oregano masih relatif stabil selama penggorengan. Kandungan asam lemak pada minyak palm olein juga turut diuji dengan total asam lemak jenuh 43.84% dan asam lemak tidak jenuh 53.34%. Minyak palm olein stabil terhadap kerusakan dikarenakan tinggi kandungan asam lemak oleat yang masuk dalam golongan *monounsaturated fatty acid* (MUFA).

Selain itu penelitian oleh Asensio *et al*, (2011) dilakukan penambahan oregano pada minyak zaitun dengan konsentrasi 0.05% serta terdapat 3 perlakuan penyimpanan yaitu tempat terang, tempat gelap, dan tempat gelap dengan suhu 60°C. Penyimpanan pada tempat gelap dan terang menggunakan suhu ruang (20°C dan 23°C) serta masing-masing perlakuan terdapat sampel minyak dengan oregano dan sampel minyak tanpa oregano (kontrol). Berdasarkan penjelasan jurnal dan grafik, minyak dengan penambahan oregano memiliki hasil FFA yang rendah, sedangkan untuk hasil FFA tertinggi ada pada sampel minyak kontrol yang disimpan di tempat gelap pada suhu 60°C senilai 0.54%. Oregano pada jurnal ini memiliki kemampuan dalam menangkal radikal bebas yang ditunjukkan dari hasil DPPH sebesar 65.93%. Hal tersebut memperkuat hasil FFA yang rendah pada penambahan oregano didalam minyak zaitun.

## 4.2. Bilangan Peroksida

### 4.2.1. Pengaruh Kayu Manis sebagai Antioksidan Alami pada Bilangan Peroksida

Rempah-rempah jenis kayu manis sudah banyak diteliti mengenai kemampuannya sebagai antioksidan alami seperti yang dilakukan oleh Shahid *et al*, (2018) yang pada pengujiannya ditambahkan ke dalam minyak kelapa sawit. Nilai peroksida terbaik memiliki hasil sebesar  $2.46 \pm 0.06$  meq/kg dengan menggunakan konsentrasi paling tinggi yaitu 0.25%. Hasil peroksida BHA hampir sebanding dengan ekstrak kayu manis yaitu sebesar  $2.42 \pm 0.08$  meq/kg. Berdasarkan hasil dari jurnal tersebut menunjukkan bahwa kayu manis memiliki kemampuan dalam menghambat kerusakan minyak. Sama halnya

seperti Tamagola *et al*, (2016) yang dalam penelitiannya dilakukan penambahan ekstrak kayu manis dalam minyak goreng. Bilangan peroksida minyak goreng sebelum ditambahkan ekstrak kayu manis memiliki hasil sebesar 9,7360 meq/kg. Setelah dilakukan penyimpanan selama 33 hari, bilangan peroksida pada minyak goreng mengalami penurunan secara signifikan. Salah satu konsentrasi kayu manis sebesar 2,12% mampu menurunkan bilangan peroksida sebesar 1.8113 meq/kg. Berdasarkan hasil kedua jurnal tersebut menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi ekstrak kayu manis (antioksidan alami) yang ditambahkan maka semakin rendah bilangan peroksidasi. Menurut SNI 3741:2013 untuk minyak nabati memiliki batas maksimum bilangan peroksida sebesar 10 meq/kg. Hasil penelitian ekstrak kayu manis dengan minyak kelapa sawit memiliki bilangan peroksida kurang dari 10 meq/kg yang menunjukkan kualitas minyak masih terjaga dengan baik.

Selain minyak kelapa sawit, ekstrak kayu manis juga ditambahkan dalam minyak poppy dan minyak hazelnut berdasarkan penelitian dari Ozcan dan Arslan (2011). Sampel minyak ditambahkan ekstrak kayu manis dengan masing- masing konsentrasi 0.25% dan 0.50% lalu disimpan di tempat gelap dengan suhu 50°C selama 14 hari. Pada jenis minyak hazelnut didapat bilangan peroksida terendah dengan kayu manis yaitu  $40 \pm 2.1$  meq/kg yang menggunakan konsentrasi 0.50% sedangkan untuk BHA memiliki hasil sebesar  $26 \pm 2.4$  meq/kg. Namun selama penyimpanan, ekstrak kayu manis mampu menekan bilangan peroksida pada hari ke 3 dan hari 5, namun setelah hari tersebut bilangan peroksida mengalami kenaikan. Sedangkan untuk minyak poppy, ekstrak kayu manis dengan konsentrasi 0,25% memiliki bilangan peroksida terendah yaitu sebesar  $472 \pm 22.1$  meq/kg. Hasil tersebut tentu bertolak belakang dengan penelitian dari Shahid *et al*, (2018) dan Tamagola *et al*, (2016) dimana semakin tinggi konsentrasi antioksidan alami maka semakin rendah bilangan peroksida. Tidak hanya ekstrak kayu manis saja, ekstrak cengkeh dan ekstrak rosemary yang juga diteliti memiliki kenaikan bilangan peroksida lebih tinggi. Namun bila dibandingkan dengan kontrol, bilangan peroksida yang didapat mencapai  $812.5 \pm 28.4$  meq/kg yang menunjukkan penambahan antioksidan alami memiliki kemampuan dalam menekan kenaikan bilangan peroksida. Kenaikan signifikan bilangan peroksida pada minyak poppy bisa disebabkan oleh kandungan asam lemak yang sekitar 50-70% adalah asam linoleat yang masuk golongan asam lemak tidak jenuh

jamak (Nergiz dan Otles 1994 ; Azcan *et al.*, 2004). Menurut Velioglu *et al.*, (1998) minyak dengan golongan PUFA rentan terhadap oksidasi yang mengakibatkan hilangnya nilai gizi pada minyak tersebut. Sedangkan minyak hazelnut sebagian besar kandungan asam lemak berasal dari asam oleat sekitar 83.5% dimana lebih stabil dalam menghambat kerusakan dikarenakan oksidasi (Parcerisa *et al.*, 1998; Özdemir *et al.*, 2001; Alasalvar *et al.*, 2003; Benitez-Sanchez *et al.*, 2003).

#### 4.2.2. Pengaruh Oregano sebagai Antioksidan Alami pada Bilangan Peroksida

Beberapa penelitian menggunakan oregano sebagai antioksidan alami seperti yang dilakukan oleh (Jorge *et al.*, 2014). Oregano digunakan dalam bentuk oleoresin serta ditambahkan dalam minyak kedelai. Oleoresin memiliki karakteristik tekstur yang kental yang diperoleh dari ekstraksi rempah- rempah menggunakan pelarut organik seperti aseton, petroleum eter, heksana, dietil eter, metanol, etanol. Pelarut dihilangkan dengan distilasi vakum dan digunakan kembali. Flavour oleoresin lebih kuat dibandingkan dalam bentuk minyak atsiri yang dikarenakan ekstraksi oleoresin hanya menghilangkan sedikit *flavour*. Selain itu beberapa komponen oleoresin tidak ditemukan di dalam komponen minyak atsiri (Suderman, 2011 ; Park *et al.*, 2007). Konsentrasi oleoresin oregano sebesar 0,3% sedangkan TBHQ sebagai pembanding memiliki konsentrasi sebesar 0,005%. Sampel minyak dengan oregano dilakukan pemanasan dengan suhu 180°C selama 10 jam per hari dan dilanjutkan perlakuan tersebut selama 3 hari. Bilangan peroksida oleoresin oregano selama 3 hari adalah 5.25 meq/kg yang lebih unggul dibanding TBHQ dengan hasil 27.86 meq/kg serta sesuai dengan standar SNI (2013) yang hasilnya tidak lebih dari 10 meq O<sub>2</sub>/kg. Menurut Jorge *et al.*, (2014) oleoresin oregano memiliki aktivitas antioksidan mencapai 74%. Hal ini disebabkan oleh konsentrasi tinggi pada oleoresin oregano yang menyebabkan rendahnya bilangan peroksida (Aranha dan Jorge, 2012).

Penelitian Olmedo *et al.*, (2018) melakukan perbandingan minyak kacang tinggi asam oleat dan minyak kacang komersial dengan penambahan minyak atsiri oregano. Bilangan peroksida terendah ada pada penggunaan ekstrak oregano pada minyak kacang tinggi asam oleat dengan konsentrasi 0.10 % yang ditunjukkan melalui grafik. Selain itu minyak kacang tinggi asam oleat lebih stabil dalam menghambat oksidasi dikarenakan tinggi

asam oleat sebesar  $78.85 \pm 0.61\%$  dan rendah asam linoleat sebesar  $6.04 \pm 0.39\%$ . Peran oregano dalam meningkatkan stabilitas minyak adalah dengan mendonorkan elektron, menangkalkan radikal bebas dan memutuskan rantai radikal bebas (Roginsky and Lissi 2005). Penelitian ini juga menunjukkan bahwa oregano memiliki kemampuan mencegah oksidasi menggantikan antioksidan sintetis BHT. Komponen carvacrol mengalami kenaikan selama dilakukan pemanasan dan penyimpanan dari 21.91 g/100 g menjadi 28.79 g/100 yang membuktikan bahwa carvacrol berfungsi sebagai antioksidan pada oregano.

### **4.3. Faktor Perlakuan dalam Pengujian Antioksidan Alami**

#### **4.3.1. Faktor Penyimpanan**

Pada jurnal penambahan antioksidan alami baik itu kayu manis dan oregano dilakukan perlakuan dengan menyimpan minyak nabati selama beberapa hari / minggu bahkan sampai beberapa bulan. Bukan hanya disimpan, namun juga dikombinasi dengan suhu yang dipakai serta tempat selama disimpan baik itu di tempat gelap dan tempat terang. Perlakuan tersebut untuk memperkuat hasil selama pengujian seperti metode kadar asam lemak bebas atau bilangan peroksida yang nantinya akan dilihat apakah ada kenaikan hasil atau sebaliknya.

Seperti yang dilakukan oleh Ozcan dan Arslan, (2011) sampel minyak yang sudah ditambahkan antioksidan alami disimpan di dalam tempat gelap dengan suhu  $50^{\circ}\text{C}$  selama 14 hari. Jika diambil salah satu hasil bilangan peroksida pada minyak hazelnut, terdapat kenaikan bilangan peroksida selama dilakukan pengambilan sampel pada hari ke- 3, 5,7,10,14. Hari ke 3 sampai 7, selisih jarak kenaikan masih rendah yaitu  $11.5 \pm 1.5$  meq / kg. Namun pada hari ke 10 mengalami kenaikan signifikan yang mencapai  $38.5 \pm 2.1$  meq / kg. Minyak yang hanya disimpan tanpa dilakukan pemanasan akan mengalami oksidasi meskipun rendah. Periode induksi merupakan waktu proses oksidasi terjadi yang menghasilkan perubahan kecil selama proses tersebut berlangsung. Setelah masa periode induksi selesai, proses oksidasi terjadi lebih cepat serta mempercepat kerusakan pada minyak. Beberapa faktor yang dapat mempersingkat periode induksi

adalah cahaya, logam, temperatur (Budijanto dan Sitanggang, 2010). Penelitian Del dan Jorge, (2011) menjelaskan bahwa antioksidan oregano dengan konsentrasi 0,3% mg/kg memiliki kemampuan menghambat oksidasi sebesar 54,79% serta dapat memperpanjang masa periode induksi.

Pengaruh suhu dan cahaya juga mempengaruhi kualitas minyak selama penyimpanan. Suhu tinggi dapat mempercepat oksidasi serta suhu rendah mampu menghambat oksidasi. Sedangkan pengaruh cahaya dapat mempercepat oksidasi meskipun selama penyimpanan tidak ada kontak langsung dengan oksigen serta dapat menyebabkan minyak mengalami ketengikan. Hal ini disebabkan oleh dekomposisi peroksida yang dapat terjadi oleh minyak dan cahaya sebagai akselerator pada oksidasi asam lemak tidak jenuh. Selain cahaya, radiasi ionisasi juga berperan sebagai akselerator sedangkan sinar ultraviolet berfungsi sebagai fotolisis senyawa aldehid yang dapat menghasilkan radikal bebas (Ketaren, 1996).

#### 4.3.2. Faktor Pemanasan

Selain penyimpanan, di beberapa jurnal juga menggunakan perlakuan pemanasan dan penggorengan secara *deep frying*. Seperti dalam penelitian Jorge *et al*, (2014) dengan menggunakan *heated plate* selama pemanasan pada sampel minyak yang telah ditambahkan oleoresin oregano. Sedangkan dalam penelitian Anmar, (2016) sampel minyak yang telah ditambah oregano digunakan untuk penggorengan bakso secara *deep frying* dengan suhu 180°C selama 180 menit. Terdapat tiga macam perubahan kimia yang disebabkan oleh pemanasan minyak yaitu adanya peroksida dikarenakan asam lemak tidak jenuh, dekomposisi peroksida menjadi senyawa karbonil serta polimerisasi oksidasi sebagian (Ketaren, 1996). Sedangkan dalam penggorengan, kandungan air pada bahan makanan yang digoreng, suhu yang dipakai serta kandungan asam lemak pada minyak tersebut berpengaruh terhadap oksidasi.

Kandungan air pada bahan makanan serta suhu yang tinggi akan terhidrolisis dan menghasilkan asam lemak bebas yang mudah terjadinya oksidasi (Budijanto dan Sitanggang, 2010). Minyak jika digunakan secara berulang-ulang akan menurunkan

kualitas minyak tersebut. Hal ini dikarenakan terdapat pembentukan peroksida ketika minyak dalam fase pendinginan yang akan mengalami dekomposisi jika minyak dipanaskan kembali. (Ketaren, 1996). Peran antioksidan yang ditambahkan ke dalam minyak nabati sebelum digunakan atau selama digunakan dalam menggoreng adalah untuk menekan terjadinya oksidasi bukan untuk memperbaiki kualitas minyak (Budijanto dan Sitanggang, 2010).

Antioksidan alami kayu manis dan oregano berpeluang sebagai antioksidan alami. Hal ini dapat dilihat dari adanya komponen yang berperan sebagai antioksidan dari kayu manis dan oregano serta ditunjukkan dari beberapa uji aktivitas antioksidan seperti DPPH, FRAP, ABTS, TBARS dan Superoxide Scavenging Anion. Penambahan kayu manis dan oregano berpeluang dalam mengurangi kerusakan pada minyak nabati yang ditunjukkan dari hasil bilangan peroksida dan bilangan asam lemak bebas. Penambahan konsentrasi antioksidan alami yang tinggi lebih efektif dalam menangkal radikal bebas seperti hasil bilangan peroksida dari Jorge et al, (2014) dan Anmar, (2016) dimana bilangan peroksida dari antioksidan alami lebih rendah dibanding menggunakan antioksidan sintetis.

